



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A61K 7/13		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/15765
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Mai 1996 (30.05.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04385 (22) Internationales Anmeldedatum: 8. November 1995 (08.11.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 40 957.5 17. November 1994 (17.11.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ROSE, David [GB/DE]; Am Eichelkamp 223, D-40723 Hilden (DE). HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 113, D-40595 Düsseldorf (DE). MEINIGKE, Bernd [DE/DE]; Dierath 57b, D-51399 Burscheid (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: OXIDATION DYES (54) Bezeichnung: OXIDATIONSFÄRBEMITTEL (57) Abstract <p>Oxidation dyes that contain a developer-coupler combination of 2-(2,5-diaminophenyl)-ethanol or its salt with an organic or inorganic acid and 2-chloro-6-methyl-3-aminophenol or its salt with an organic or inorganic acid are characterized by intensive blue finishes with high rubbing fastness.</p> (57) Zusammenfassung <p>Oxidationsfärbemittel, die 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure und 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure als Entwickler/Kupplerkombination enthalten, zeichnen sich durch intensive blaue Ausfärbungen mit großer Reibechtheit aus.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Oxidationsfärbemittel"

Die Erfindung betrifft Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern, die eine spezielle Entwickler/Kuppler-Kombination enthalten.

Für das Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, spielen die sogenannten Oxidationsfärbemittel wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Solche Färbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus.

Gute Oxidationsfarbstoffvorprodukte müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität und Echtheit ausbilden. Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf die Faser besitzen, wobei insbesondere bei menschlichen Haaren keine merklichen Unterschiede zwischen strapaziertem und frisch nachgewachsenem Haar bestehen dürfen (Egalisiervermögen). Sie sollen beständig sein gegen Licht, Wärme und den Einfluß chemischer Reduktionsmittel, z. B. gegen Dauerwellflüssigkeiten. Schließlich sollen sie - falls als Haarfärbemittel zur Anwendung kommend - die Kopfhaut nicht zu sehr anfärben, und vor allem sollen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

...

Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Toluyldiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenyldiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5 und 4-Amino-3-methylphenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triaminohydroxypyrimidin.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenyldiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenole verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere α -Naphthol, Pyrogallol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenyldiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlor-resorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol und 2-Methylresorcin.

Eine bestimmte Entwicklerkomponente kann durch Kombination mit unterschiedlichen Kupplern auch sehr unterschiedliche Farbnuancen bilden. Trotzdem gelingt es oft nicht, mit Hilfe einer einzigen Entwicklerkomponente zu der Vielzahl natürlicher Farbnuancen zu kommen. In der Praxis ist daher meist eine Kombination verschiedener Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten erforderlich, um eine einzige, natürlich wirkende Färbung zu erhalten. Es besteht daher ständig Bedarf an neuen, verbesserten Kuppler/Entwickler-Kombinationen. Dies trifft insbesondere auch auf den Blaubereich zu, wo die gängigen Farbstoffe häufig noch nicht ganz befriedigende Egalisiervermögen und Kaltwell- und Waschechtheiten aufweisen.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Entwickler-Kuppler-Kombinationen im Blau-Bereich zu finden, die die an Oxidationsfarbstoffvorprodukte zu stellenden Anforderungen in besonderem Maße erfüllen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß eine spezielle Kombination aus einer bekannten Kupplerkomponente und einer bekannten Entwicklerkomponente zu dunkelblauen Färbungen hoher Brillanz führt, die sich zusätzlich durch gute Reibechtheit auszeichnen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern enthaltend Kupplerkomponenten und Entwicklerkomponenten in einem wasserhaltigen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure als Entwicklerkomponente und 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure als Kupplerkomponente enthalten ist.

Unter Keratinfasern sind dabei Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Obwohl die erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittel in erster Linie zum Färben von Keratinfasern geeignet sind, steht prinzipiell einer Verwendung auch auf anderen Gebieten, insbesondere in der Farbphotographie, nichts entgegen.

Die erfindungsgemäße Entwicklerkomponente ist bereits aus der deutschen Offenlegungsschrift 28 31 847 bekannt, auf die bezüglich der Herstellung dieser Verbindung ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die erfindungsgemäße Kupplerkomponente ist aus der deutschen Offenlegungsschrift 30 16 008 bekannt als Kupplerkomponente insbesondere für intensive Blautöne. Auch auf diese Druckschrift wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Keiner dieser Druckschriften ist aber irgendein Hinweis auf die erfindungsgemäße Kombination oder gar auf deren überaus vorteilhafte Eigenschaften zu entnehmen.

Die erfindungsgemäßen Entwickler- und Kupplerkomponenten können sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer anorganischen oder organischen Salze, z.B. der Hydrochloride oder Hydrobromide, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel enthalten sowohl die Entwicklerkomponenten als auch die Kupplerkomponenten bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel. Dabei werden Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa molaren Mengen zueinander einge-

...

setzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in einem Mol-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 2 enthalten sein können.

Neben der erfindungsgemäßen Kuppler-/Entwickler-Kombination können die Haarfärbemittel gewünschtenfalls weitere Kuppler- und/oder Entwicklerkomponenten enthalten, um spezielle Farbnuancen zu erhalten. Geeignete Verbindungen wurden bei der Diskussion des Standes der Technik bereits genannt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den Oxidationsfarbstoffvorprodukten zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe, z.B. aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole, wie z.B. die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Nitroblau, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16, Pikraminsäure und Rodol 9 R, bekannten Verbindungen, in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Oxidationshaarfärbemittel.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z.B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einen geeigneten wasserhaltigen Träger eingearbeitet. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger z.B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, z.B. Shampoos,

...

Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykoether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,

...

- 6 -

- Alkylsulfate und Alkylpolyglykoethersulfate der Formel $R-O(CH_2-CH_2O)_x-OSO_3H$, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylen-glykoether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül, sowie Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $-COO(-)$ - oder $-SO_3(-)$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinat, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_8 - C_{18} -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine $-COOH$ - oder $-SO_3H$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele

...

für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C₁₂₋₁₈-Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C₁₂-C₂₂-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C₈-C₂₂-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow

...

Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil^R-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid^{RS} 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex^R vertriebenen Dialkylammoniummethosulfate und Methyl-hydroxyalkyl-dialkoyloxy-alkyl-ammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat^R100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingengte Homologenverteilungen wer-

...

den dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeeengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternisierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliniummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methyl-methacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert. Butylacrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kepheline, sowie Silikonöle,

...

- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisobutylid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Farbstoffe zum Einfärben der Zubereitungen,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothenensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft sowie
- Antioxidantien.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z.B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel

...

eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat in Frage. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen. Dabei können die Enzyme sowohl zur Erzeugung von oxidierenden Per-Verbindungen eingesetzt werden, als auch zu Verstärkung der Wirkung einer geringen Mengen vorhandener Oxidationsmittel. Ein Beispiel für ein enzymatisches Verfahren stellt das Vorgehen dar, die Wirkung geringer Mengen (z.B. 1 % und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Zweckmäßigerweise wird die Zubereitung des Oxidationsmittels unmittelbar vor dem Haarefärben mit der Zubereitung aus den Oxidationsfarbstoffprodukten vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepreparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 10 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z.B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Das nachfolgende Beispiel soll den Erfindungsgegenstand näher erläutern.

...

B e i s p i e l

Es wurde zunächst eine Cremebasis folgender Zusammensetzung hergestellt [alle Angaben sind, soweit nicht anders vermerkt, in g]:

Talgfettalkohol	17,0
Loro1 ^R techn.1	4,0
Texapon ^{RN} 28 ²	40,0
Dehyton ^{RK} 3	25,0
Eumulgin ^{RB} 2 ⁴	1,5
destilliertes Wasser	12,5

- 1 C₁₂₋₁₈-Fettalkohol (HENKEL)
- 2 Natriumlaurylethersulfat (ca. 28 % Aktivsubstanz;
CTFA-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (HENKEL)
- 3 Fettsäureamid-Derivat mit Betainstruktur der Formel
 $R\text{-CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ (ca. 30 % Aktivsubstanz;
CTFA-Bezeichnung Cocoamidopropyl Betaine) (HENKEL)
- 4 Cetylstearylalkohol mit ca. 20 Mol EO (CTFA-Bezeichnung: Ceteareth-20)
(HENKEL)

Auf Basis dieser Creme wurde dann folgende Haarfärbecremeemulsion hergestellt:

Cremebasis	50,0
Entwicklerkomponente	7,5 mmol
Kupplerkomponente	7,5 mmol
Na ₂ SO ₃ (Inhibitor)	1,0
(NH ₄) ₂ SO ₄	1,0
konz. Ammoniaklösung	ad pH 10
Wasser	ad 100

...

Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe der Oxidationsfarbstoffvorprodukte und des Inhibitors wurde zunächst mit konzentrierter Ammoniaklösung der pH-Wert der Emulsion auf 10 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung wurde mit 3 %iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationslösung durchgeführt. Hierzu wurden 100 g der Emulsion mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (3 %ig) versetzt und vermischt.

Die Färbecreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90 % ergrauten aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten bei 32 °C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel gewaschen und anschließend getrocknet.

Die Ausfärbung mit der erfindungsgemäßen Kuppler-/Entwickler-Kombination war dunkelblau. Die Reibechtheit der gefärbten Haare war groß.

Weiterhin wurden die Ausfärbungen von folgenden Haarfärbecremeemulsionen gemäß oben genannter Basisrezeptur untersucht:

	B1	B2	B3
Entwicklerkomponente:			
2-(2,5-Diaminophenyl)ethanol	7,5 mmol	7,5 mmol	7,5 mmol
Kupplerkomponente:			
2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol	7,5 mmol	7,5 mmol	7,5 mmol
weitere Komponenten:			
5-Amino-2-methyl-phenol	0,025	-	0,05
4-(N-2-Hydroxyethyl)-3-nitro-anilin	0,25	-	-
2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol	-	0,25	-
Resorcin	-	0,17	-
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin	-	-	0,13
Ausfärbung	Magenta	Intensiv-braun	violett

...

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern enthaltend Kupplerkomponenten und Entwicklerkomponenten in einem wasserhaltigen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure als Entwicklerkomponente und 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure als Kupplerkomponente enthalten ist.
2. Oxidationsfärbemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Entwicklerkomponenten in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, und Kupplerkomponenten in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel, enthalten ist sind
3. Oxidationsfärbemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine weitere Entwicklerkomponenten und/oder mindestens eine weitere Kupplerkomponente enthalten ist
4. Oxidationsfärbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein direktziehender Farbstoff enthalten ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/04385

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,41 22 748 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 14 January 1993 see the whole document ---	1-4
A	GB,A,2 168 727 (L'OREAL) 25 June 1986 see the whole document ---	1-4
A	EP,A,0 007 537 (WELLA AG) 6 February 1980 cited in the application see the whole document & DE,A,28 31 847 ---	1-4
A	DE,A,36 27 398 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 18 February 1988 see the whole document ---	1-4
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 March 1996

Date of mailing of the international search report

10. 04. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Couckuyt, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/04385

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 039 030 (HENKEL KGAA) 4 November 1981 cited in the application see the whole document & DE,A,30 16 008 ---	1-4
A	EP,A,0 063 736 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 3 November 1982 see the whole document ---	1-4
A	DE,A,38 34 142 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 12 April 1990 see the whole document ---	1-4
A	WO,A,88 00823 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 11 February 1988 see the whole document -----	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/04385

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4122748	14-01-93	JP-A- 5186319	27-07-93
GB-A-2168727	25-06-86	LU-A- 85705	17-07-86
		AT-B- 396550	27-09-93
		BE-A- 903916	20-06-86
		CA-A- 1258634	22-08-89
		CH-A- 667389	14-10-88
		DE-A- 3545371	03-07-86
		FR-A,B 2575067	27-06-86
		JP-B- 6057648	03-08-94
		JP-A- 61152620	11-07-86
		NL-A- 8503442	16-07-86
		US-A- 4904275	27-02-90
EP-A-0007537	06-02-80	DE-A- 2831847	07-02-80
		AR-A- 223344	14-08-81
		AT-T- 1732	15-11-82
		AU-B- 530972	04-08-83
		CA-A- 1128863	03-08-82
		WO-A- 8000214	21-02-80
		US-A- 4840639	20-06-89
DE-A-3627398	18-02-88	NONE	
EP-A-0039030	04-11-81	DE-A- 3016008	29-10-81
		AT-T- 8497	15-08-84
EP-A-63736	03-11-82	DE-A- 3115643	16-12-82
		JP-C- 1590360	30-11-90
		JP-B- 2016282	16-04-90
		JP-A- 57183710	12-11-82
		US-A- 4838893	13-06-89
DE-A-3834142	12-04-90	NONE	
WO-A-8800823	11-02-88	DE-A- 3625916	04-02-88
		CA-A- 1300026	05-05-92
		EP-A,B 0258586	09-03-88
		JP-B- 7023293	15-03-95
		JP-T- 1500523	23-02-89

Information on patent family members

PCT/EP 95/04385

Form PCT/ISA/210 (patent family sheet) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04385

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,A,41 22 748 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 14.Januar 1993 siehe das ganze Dokument	1-4
A	GB,A,2 168 727 (L'OREAL) 25.Juni 1986 siehe das ganze Dokument	1-4
A	EP,A,0 007 537 (WELLA AG) 6.Februar 1980 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument & DE,A,28 31 847	1-4
A	DE,A,36 27 398 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 18.Februar 1988 siehe das ganze Dokument	1-4
	- / - -	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabeliegend ist
- *A* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25.März 1996

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

10.04.96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Couckuyt, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 95/04385

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 039 030 (HENKEL KGAA) 4.November 1981 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument & DE,A,30 16 008 ---	1-4
A	EP,A,0 063 736 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 3.November 1982 siehe das ganze Dokument ---	1-4
A	DE,A,38 34 142 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 12.April 1990 siehe das ganze Dokument ---	1-4
A	WO,A,88 00823 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 11.Februar 1988 siehe das ganze Dokument -----	1-4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04385

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4122748	14-01-93	JP-A- 5186319	27-07-93
GB-A-2168727	25-06-86	LU-A- 85705	17-07-86
		AT-B- 396550	27-09-93
		BE-A- 903916	20-06-86
		CA-A- 1258634	22-08-89
		CH-A- 667389	14-10-88
		DE-A- 3545371	03-07-86
		FR-A,B 2575067	27-06-86
		JP-B- 6057648	03-08-94
		JP-A- 61152620	11-07-86
		NL-A- 8503442	16-07-86
		US-A- 4904275	27-02-90
EP-A-0007537	06-02-80	DE-A- 2831847	07-02-80
		AR-A- 223344	14-08-81
		AT-T- 1732	15-11-82
		AU-B- 530972	04-08-83
		CA-A- 1128863	03-08-82
		WO-A- 8000214	21-02-80
		US-A- 4840639	20-06-89
DE-A-3627398	18-02-88	KEINE	
EP-A-0039030	04-11-81	DE-A- 3016008	29-10-81
		AT-T- 8497	15-08-84
EP-A-63736	03-11-82	DE-A- 3115643	16-12-82
		JP-C- 1590360	30-11-90
		JP-B- 2016282	16-04-90
		JP-A- 57183710	12-11-82
		US-A- 4838893	13-06-89
DE-A-3834142	12-04-90	KEINE	
WO-A-8800823	11-02-88	DE-A- 3625916	04-02-88
		CA-A- 1300026	05-05-92
		EP-A,B 0258586	09-03-88
		JP-B- 7023293	15-03-95
		JP-T- 1500523	23-02-89

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP 95/04385

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (Juli 1992)

Oxidation Colorants

This invention relates to oxidation colorants containing a special combination of primary and secondary intermediates for coloring keratin fibers.

By virtue of their intensive colors and good fastness properties, so-called oxidation colorants play a prominent role in the coloring of keratin fibers, particularly human hair. Oxidation colorants contain oxidation dye precursors, so-called primary intermediates and secondary intermediates. The primary intermediates form the actual dyes with one another or by coupling with one or more secondary intermediates in the presence of oxidizing agents or atmospheric oxygen.

Good oxidation dye precursors are expected to satisfy above all the following requirements: they must form the required color tones with sufficient intensity and fastness during the oxidative coupling reaction. In addition, they must be readily absorbed onto the fibers with no significant differences - particularly in the case of human hair - between damaged and freshly washed hair (levelling capacity). They must be resistant to light, heat and the effect of chemical reducing agents, for example permanent wave lotions. Finally, if they are used to color hair, they should not overly stain the scalp and, above all, should be toxicologically and dermatologically safe.

The primary intermediates normally used are primary aromatic amines containing another free or substituted hydroxy or amino group in the para position or the ortho position, diaminopyridine derivatives, heterocyclic hydrazones, 4-aminopyrazolone derivatives and 2,4,5,6-tetraaminopyrimidine and derivatives thereof.

Special representatives are, for example, p-tolylenediamine, 2,4,5,6-tetraaminopyrimidine, p-aminophenol, N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamine, 2-(2,5-diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-diaminophenoxy)-ethanol, 1-

phenyl-3-carboxyamido-4-amino-5-pyrazolone and 4-amino-3-methylphenol, 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine, 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine and 2,5,6-triaminohydroxypyrimidine.

The secondary intermediates used are generally m-phenylenediamine derivatives, naphthols, resorcinol and resorcinol derivatives, pyrazolones and m-aminophenols. Particularly suitable secondary intermediates are α -naphthol, pyrogallol, 1,5-, 2,7- and 1,7-dihydroxynaphthalene, 5-amino-2-methylphenol, m-aminophenol, resorcinol, resorcinol monomethyl ether, m-phenylenediamine, 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone, 2,4-dichloro-3-aminophenol, 1,3-bis-(2,4-diaminophenoxy)-propane, 2-chlororesorcinol, 2-chloro-6-methyl-3-aminophenol and 2-methyl resorcinol.

By combination with various secondary intermediates, a certain primary intermediate can form a broad range of color tones. Nevertheless, it is often not possible to obtain the large range of natural color tones with a single primary intermediate. In practice, therefore, a combination of various primary intermediates and secondary intermediates has to be used to obtain a single natural-looking color. Accordingly, there is a constant need for new improved secondary intermediate/primary intermediate combinations. This applies in particular to the blues where conventional dyes are often not entirely satisfactory in their level-dyeing capacity and their resistance to cold waving and washing.

Accordingly, the problem addressed by the present invention was to provide new primary intermediate/secondary intermediate combinations in the blue range which would satisfy the requirements oxidation dye precursors are expected to meet to a particular degree.

It has now surprisingly been found that a special combination of a known secondary intermediate and a known primary intermediate leads to dark blue colors of high brilliance which are additionally distinguished by high fastness to rubbing.

The present invention relates to oxidation colorants for coloring keratin

fibers containing secondary intermediates and primary intermediates in a water-containing carrier, characterized in that 2-(2,5-diaminophenyl)-ethanol or a salt thereof with an inorganic or organic acid is present as the primary intermediate while 2-chloro-6-methyl-3-aminophenol or a salt thereof with an inorganic or organic acid is present as the secondary intermediate.

In the context of the invention, keratin fibers are understood to include pelts, wool, feathers and, in particular, human hair. Although the oxidation colorants according to the invention are particularly suitable for coloring keratin fibers, there are no basic obstacles to their use in other fields, particularly in color photography.

The primary intermediate according to the invention is already known from **DE-OS 28 31 847** to which reference is expressly made regarding the production of this compound.

The secondary intermediate according to the invention is known from **DE-OS 30 16 008** as a secondary intermediate for intensive blue tones in particular. Accordingly, reference is expressly made to this document also.

However, there is no reference in either of these documents to the combination according to the invention or even to its highly advantageous properties.

The primary and secondary intermediates according to the invention may be used both as free bases and in the form of their inorganic or organic salts, for example hydrochlorides or hydrobromides.

The hair colorants according to the invention contain both the primary intermediates and the secondary intermediates in a quantity of preferably 0.01 to 20% by weight and, more preferably 0.5 to 5% by weight, based on the oxidation colorant as a whole. The primary intermediates and secondary intermediates are generally used in substantially molar quantities to one another. Although the primary and secondary intermediates are best used in molar quantities, a certain excess of individual oxidation dye precursors is not a disadvantage, so that the primary intermediates and secondary intermedi-

ates may be present in a molar ratio of 1:0.5 to 1:2.

In addition to the primary intermediate/secondary intermediate combination according to the invention, the hair colorants may optionally contain other primary intermediates and/or secondary intermediates to obtain special color tones. Suitable compounds were mentioned in the acknowledgement of the prior art.

In one preferred embodiment, the hair colorants according to the invention contain typical substantive dyes in addition to the oxidation dye precursors in quantities of 0.01 to 20% by weight, based on the oxidation hair colorant as a whole, for further modifying the color tones. The typical substantive dyes in question may be selected, for example, from the group of nitrophenylenediamines, nitroaminophenols, anthraquinones or indophenols, for example the compounds known under the international names or trade names of HC Yellow 2, HC Yellow 4, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Nitroblau, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16, picramic acid and Rodol 9 R.

The oxidation dye precursors and the substantive dyes optionally present do not have to be single compounds. Instead, the hair colorants according to the invention - due to the processes used for producing the individual dyes - may contain small quantities of other components providing they do not adversely affect the coloring result or have to be ruled out for other reasons, for example toxicological reasons.

To produce the colorants according to the invention, the oxidation dye precursors are incorporated in a suitable water-containing carrier. For coloring hair, such carriers are, for example, cremes, emulsions, gels or even surfactant-containing foaming solutions, for example shampoos, foam aerosols or other formulations suitable for application to the hair.

The colorants according to the invention may also contain any of the known active substances, additives and auxiliaries typical of such formula-

tions. In many cases, the colorants contain at least one surfactant, both anionic and zwitterionic, ampholytic, nonionic and cationic surfactants being suitable in principle. In many cases, however, it has been found to be of advantage to select the surfactants from anionic, zwitterionic or nonionic surfactants.

Suitable anionic surfactants for the hair colorants according to the invention are any anionic surface-active substances suitable for use on the human body. Such substances are characterized by a water-solubilizing anionic group such as, for example, a carboxylate, sulfate, sulfonate or phosphate group and a lipophilic alkyl group containing around 10 to 22 carbon atoms. In addition, glycol or polyglycol ether groups, ester, ether and amide groups and also hydroxyl groups may also be present in the molecule.

The following are examples of suitable anionic surfactants - in the form of the sodium, potassium and ammonium salts and the mono-, di- and trialkanol-ammonium salts containing 2 or 3 carbon atoms in the alkanol group:

- linear fatty acids containing 10 to 22 carbon atoms (soaps),
- ether carboxylic acids corresponding to the formula $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in which R is a linear alkyl group containing 10 to 22 carbon atoms and $x = 0$ or 1 to 16,
- acyl sarcosides containing 10 to 18 carbon atoms in the acyl group,
- acyl taurides containing 10 to 18 carbon atoms in the acyl group,
- acyl isethionates containing 10 to 18 carbon atoms in the acyl group,
- sulfosuccinic acid mono- and dialkyl esters containing 8 to 18 carbon atoms in the alkyl group and sulfosuccinic acid monoalkyl polyoxyethyl esters containing 8 to 18 carbon atoms in the alkyl group and 1 to 6 oxyethyl groups,
- linear alkane sulfonates containing 12 to 18 carbon atoms,
- linear α -olefin sulfonates containing 12 to 18 carbon atoms,
- α -sulfofatty acid methyl esters of fatty acids containing 12 to 18 carbon atoms,

- alkyl sulfates and alkyl polyglycol ether sulfates corresponding to the formula $R-O(CH_2-CH_2O)_x-OSO_3H$, in which R is a preferably linear alkyl group containing 10 to 18 carbon atoms and $x = 0$ or 1 to 12,
- mixtures of surface-active hydroxysulfonates according to **DE-A-37 25 030**,
- sulfated hydroxyalkyl polyethylene and/or hydroxyalkylene propylene glycol ethers according to **DE-A-37 23 354**,
- sulfonates of unsaturated fatty acids containing 12 to 24 carbon atoms and 1 to 6 double bonds according to **DE-A-39 26 344**,
- esters of tartaric acid and citric acid with alcohols in the form of addition products of around 2 to 15 molecules of ethylene oxide and/or propylene oxide with fatty alcohols containing 8 to 22 carbon atoms.

Preferred anionic surfactants are alkyl sulfates, alkyl polyglycol ether sulfates and ether carboxylic acids containing 10 to 18 carbon atoms in the alkyl group and up to 12 glycol ether groups in the molecule, sulfosuccinic acid mono- and dialkyl esters containing 8 to 18 carbon atoms in the alkyl group and sulfosuccinic acid monoalkyl polyoxyethyl esters containing 8 to 18 carbon atoms in the alkyl group and 1 to 6 oxyethyl groups.

In the context of the invention, zwitterionic surfactants are surface-active compounds which contain at least one quaternary ammonium group and at least one $-COO^{(-)}$ or $-SO_3^{(-)}$ group in the molecule. Particularly suitable zwitterionic surfactants are the so-called betaines, such as N-alkyl-N,N-dimethyl ammonium glycinate, for example cocoalkyl dimethyl ammonium glycinate, N-acylaminopropyl-N,N-dimethyl ammonium glycinate, for example cocoacylaminopropyl dimethyl ammonium glycinate, and 2-alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl imidazolines containing 8 to 18 carbon atoms in the alkyl or acyl group and cocoacylaminoethyl hydroxyethyl carboxymethyl glycinate. A preferred zwitterionic surfactant is the fatty acid amide derivative known by the CTFA name of Cocamidopropyl Betaine.

Ampholytic surfactants are surface-active compounds which, in

addition to a C₈₋₁₈ alkyl or acyl group, contain at least one free amino group and at least one -COOH or -SO₃H group in the molecule and which are capable of forming inner salts. Examples of suitable ampholytic surfactants are N-alkyl glycines, N-alkyl propionic acids, N-alkyl aminobutyric acids, N-alkyl iminodipropionic acids, N-hydroxyethyl-N-alkyl amidopropyl glycines, N-alkyl taurines, N-alkyl sarcosines, 2-alkyl aminopropionic acids and alkyl aminoacetic acids containing around 8 to 18 carbon atoms in the alkyl group. Particularly preferred ampholytic surfactants are N-cocoalkyl amino-propionate, cocoacyl aminoethyl aminopropionate and C₁₂₋₁₈ acyl sarcosine.

Nonionic surfactants contain, for example, a polyol group, a polyalkylene glycol ether group or a combination of polyol and polyglycol ether groups as the hydrophilic group. Examples of such compounds are

- products of the addition of 2 to 30 moles of ethylene oxide and/or 0 to 5 moles of propylene oxide to linear fatty alcohols containing 8 to 22 carbon atoms, to fatty acids containing 12 to 22 carbon atoms and to alkylphenols containing 8 to 15 carbon atoms in the alkyl group,
- C₁₂₋₂₂ fatty acid monoesters and diesters of products of the addition of 1 to 30 moles of ethylene oxide to glycerol,
- C₈₋₂₂ alkyl mono- and oligoglycosides and ethoxylated analogs thereof,
- products of the addition of 5 to 60 moles of ethylene oxide to castor oil and hydrogenated castor oil,
- products of the addition of ethylene oxide to sorbitan fatty acid esters,
- products of the addition of ethylene oxide to fatty acid alkanolamides.

Examples of cationic surfactants suitable for use in the hair treatment formulations according to the invention are, in particular, quaternary ammonium compounds. Preferred quaternary ammonium compounds are ammonium halides, such as alkyl trimethyl ammonium chlorides, dialkyl dimethyl ammonium chlorides and trialkyl methyl ammonium chlorides, for example cetyl trimethyl ammonium chloride, stearyl trimethyl ammonium chloride, distearyl dimethyl ammonium chloride, lauryl dimethyl ammonium

chloride, lauryl dimethyl benzyl ammonium chloride and tricetyl methyl ammonium chloride. Other cationic surfactants suitable for use in accordance with the invention are the quaternized protein hydrolyzates.

Also suitable for use in accordance with the invention are cationic silicone oils such as, for example, the commercially available products Q2-7224 (manufacturer: Dow Corning; a stabilized trimethyl silyl amodimethicone), Dow Corning 929 Emulsion (containing a hydroxylamino-modified silicone which is also known as Amodimethicone), SM-2059 (manufacturer: General Electric), SLM-55067 (manufacturer: Wacker) and Abil7-Quat 3270 and 3272 (manufacturer: Th. Goldschmidt; diquaternary polydimethyl siloxanes, Quaternium-80).

Alkyl amidoamines, particularly fatty acid amidoamines, such as the stearyl amidopropyl dimethyl amine obtainable as Tego Amid7S 18, are distinguished not only by their favorable conditioning effect, but also and in particular by their ready biodegradability.

Quaternary ester compounds, so-called Aesterquats \cong , such as the dialkyl ammonium methosulfates and methyl hydroxyalkyl dialkoyloxyalkyl ammonium methosulfates marketed under the trade name of Stepantex7, are also readily biodegradable.

One example of a quaternary sugar derivative suitable for use as a cationic surfactant is the commercially available product Glucquat7100 (CTFA name: Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride).

The compounds containing alkyl groups used as surfactants may be single compounds. In general, however, these compounds are produced from native vegetable or animal raw materials so that mixtures with different alkyl chain lengths dependent upon the particular raw material are obtained.

The surfactants representing addition products of ethylene and/or propylene oxide with fatty alcohols or derivatives of these addition products may be both products with a Anormal \cong homolog distribution and products with a narrow homolog distribution. Products with a Anormal \cong homolog

distribution are mixtures of homologs which are obtained in the reaction of fatty alcohol and alkylene oxide using alkali metals, alkali metal hydroxides or alkyl metal alcoholates as catalysts. By contrast, narrow homolog distributions are obtained when, for example, hydrotalcites, alkaline earth metal salts of ether carboxylic acids, alkaline earth metal oxides, hydroxides or alcoholates are used as catalysts. The use of products with a narrow homolog distribution can be of advantage.

Other active substances, auxiliaries and additives are, for example,

- nonionic polymers such as, for example, vinyl pyrrolidone/vinyl acrylate copolymers, polyvinyl pyrrolidone and vinyl pyrrolidone/vinyl acetate copolymers and polysiloxanes,
- cationic polymers, such as quaternized cellulose ethers, polysiloxanes containing quaternary groups, dimethyl diallyl ammonium chloride polymers, acrylamide/dimethyl diallyl ammonium chloride copolymers, dimethyl aminoethyl methacrylate/vinyl pyrrolidone copolymers quaternized with diethyl sulfate, vinyl pyrrolidone/imidazolinium methochloride copolymers and quaternized polyvinyl alcohol,
- zwitterionic and amphoteric polymers such as, for example, acrylamido-propyl/trimethyl ammonium chloride/acrylate copolymers and octyl acrylamide/methyl methacrylate/tert.butyl aminoethyl methacrylate/2-hydroxypropyl methacrylate copolymers,
- anionic polymers such as, for example, polyacrylic acids, crosslinked polyacrylic acids, vinyl acetate/crotonic acid copolymers, vinyl pyrrolidone/vinyl acrylate copolymers, vinyl acetate/butyl maleate/isobornyl acrylate copolymers, methyl vinyl ether/maleic anhydride copolymers and acrylic acid/ethyl acrylate/N-tert.butyl acrylamide terpolymers,
- thickeners, such as agar agar, guar gum, alginates, xanthan gum, gum arabic, karaya gum, carob bean flour, linseed gums, dextrans, cellulose derivatives, for example methyl cellulose, hydroxyalkyl cellulose and carboxymethyl cellulose, starch fractions and derivatives, such as

- amylose, amylopectin and dextrans, clays such as, for example, bentonite or fully synthetic hydrocolloids such as, for example, polyvinyl alcohol,
- structurants, such as glucose and maleic acid,
 - hair-conditioning compounds, such as phospholipids, for example soya lecithin, egg lecithin and kephalins, and also silicone oils,
 - protein hydrolyzates, more particularly elastin, collagen, keratin, milk protein, soya protein and wheat protein hydrolyzates, condensation products thereof with fatty acids and quaternized protein hydrolyzates,
 - perfume oils, dimethyl isosorbide and cyclodextrins,
 - solubilizers, such as ethanol, isopropanol, ethylene glycol, propylene glycol, glycerol and diethylene glycol,
 - dyes for coloring the formulations,
 - anti-dandruff agents, such as Piroctone Olamine and Zinc Omadine,
 - other substances for adjusting the pH value,
 - active substances, such as panthenol, pantothenic acid, allantoin, pyrrolidone carboxylic acids and salts thereof, plant extracts and vitamins,
 - cholesterol,
 - UV absorbers,
 - consistency promoters, such as sugar esters, polyol esters or polyol alkyl ethers,
 - fats and waxes, such as spermaceti, beeswax, montan wax, paraffins, fatty alcohols and fatty acid esters,
 - fatty acid alkanolamides,
 - complexing agents, such as EDTA, NTA and phosphonic acids,
 - swelling and penetration agents, such as glycerol, propylene glycol monoethyl ether, carbonates, hydrogen carbonates, guanidines, ureas and primary, secondary and tertiary phosphates,
 - opacifiers, such as latex,
 - pearlescers, such as ethylene glycol mono- and distearate,
 - propellents, such as propane/butane mixtures, N₂O, dimethyl ether, CO₂

- and air and
- antioxidants.

To produce the colorants according to the invention, the constituents of the water-containing carrier are used in the usual quantities for this purpose. For example, emulsifiers are used in concentrations of 0.5 to 30% by weight while thickeners are used in concentrations of 0.1 to 25% by weight, based on the colorant as a whole.

Basically, the color may be oxidatively developed with atmospheric oxygen. However, a chemical oxidizing agent is preferably used, particularly when human hair is to be not only colored, but also lightened. Particularly suitable oxidizing agents are hydrogen peroxide or addition products thereof with urea, melamine or sodium borate. Oxidation may also be carried out with enzymes. In this case, the enzymes may be used both to produce oxidizing per compounds and to enhance the effect of an oxidizing agent present in small quantities. One example of an enzymatic process is the procedure whereby the effect of small quantities (for example 1% and less, based on the formulation as a whole) of hydrogen peroxide is enhanced by peroxidases.

The preparation of the oxidizing agent is best mixed with the preparation of the oxidation dye precursors immediately before coloring of the hair.

The ready-to-use hair coloring preparation formed should preferably have a pH value of 6 to 10. In a particularly preferred embodiment, the hair colorant is used in a mildly alkaline medium. The application temperatures may be in the range from 15 to 40°C. After a contact time of about 30 minutes, the hair colorant is removed from the hair to be colored by rinsing. There is no need for the hair to be washed with a shampoo where a carrier of high surfactant content, for example a coloring shampoo, has been used.

The following Example is intended to illustrate the invention.

E x a m p l e

A creme base of the following composition was initially prepared [all

quantities are shown in g, unless otherwise indicated]:

Tallow fatty alcohol	17.0
Lorol7 techn. ¹	4.0
Texapon7N 28 ²	40.0
Dehyton7K ³	25.0
Eumulgin7B 2 ⁴	1.5
Distilled water	12.5

¹ C₁₂₋₁₈ fatty alcohol (HENKEL)

² Sodium lauryl ether sulfate (ca. 28% active substance; CTFA name: Sodium Laureth Sulfate) (HENKEL)

³ Fatty acid amide derivative of betaine structure with the formula
R-CONH(CH₂)₃N⁺(CH₃)₂CH₂COO⁻ (ca. 30% active substance; CTFA name
Cocoamidopropyl Betaine) (HENKEL)

⁴ Cetostearyl alcohol containing around 20 moles of EO (CTFA name:
Ceteareth-20) (HENKEL)

On the basis of this creme, the following hair coloring creme emulsion
was then prepared:

Creme base	50.0
Primary intermediate	7.5 mmoles
Secondary intermediate	7.5 mmoles
Na ₂ SO ₃ (inhibitor)	1.0
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.0
Conc. ammonia solution	to pH 10
Water	to 100

The components were mixed with one another in the above order.

After addition of the oxidation dye precursors and the inhibitor, the pH value of the emulsion was initially adjusted to 10 with concentrated ammonia solution, after which the emulsion was made up with water to 100 g.

The color was oxidatively developed with 3% hydrogen peroxide solution as oxidation solution. To this end, 50 g of hydrogen peroxide solution (3%) were added to and mixed with 100 g of the emulsion.

The coloring creme was applied to approximately 5 cm long tresses of standardized, 90% grey, but not specially pretreated human hair and left thereon for 30 minutes at 32°C. After the coloring process, the hair was rinsed, washed with a standard shampoo and then dried.

The color obtained with the primary intermediate/secondary intermediate combination according to the invention was dark blue. The fastness of the colored hair to rubbing was very high.

In addition, the colors obtained with the following hair coloring creme emulsions based on the above-mentioned formulation were investigated:

	B1	B2	B3
Primary intermediate:			
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol	7.5 mmoles	7.5 mmoles	7.5 mmoles
Secondary intermediate:			
2-Chloro-6-methyl-3-aminophenol	7.5 mmoles	7.5 mmoles	7.5 mmoles
Other components:			
5-Amino-2-methyl phenol	0.025	-	0.05
4-(N-2-Hydroxyethyl)-3-nitro-aniline	0.25	-	-
2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol	-	0.25	-
Resorcinol	-	0.17	-
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidine	-	-	0.13
Color	Magenta	Intensive brown	Violet

CLAIMS

1. Oxidation colorants for coloring keratin fibers containing primary intermediates and secondary intermediates in a water-containing carrier, characterized in that 2-(2,5-diaminophenyl)-ethanol or a salt thereof with an inorganic or organic acid is present as the developer component while 2-chloro-6-methyl-3-aminophenol or a salt thereof with an inorganic or organic acid is present as the secondary intermediate.
2. Oxidation colorants as claimed in claim 1, characterized in that the primary intermediates are present in a quantity of 0.01 to 20% by weight and preferably in a quantity of 0.5 to 5% by weight while the secondary intermediates are present in a quantity of 0.01 to 20% by weight and preferably in a quantity of 0.5 to 5% by weight, based on the oxidation colorant as a whole.
3. Oxidation colorants as claimed in claim 1 or 2, characterized in that at least one other primary intermediate and/or at least one other secondary intermediate is present.
4. An oxidation colorant as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that at least one substantive dye is present.